

**THOMSON**  
**DELPHION**

RESEARCH

SERVICES

INSIDE DELPHI

My Account | Products

Search: Quick/Number Boolean Advanced

## The Delphion Integrated View

Buy Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wor](#)View: INPADOC | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent...](#)[Em](#)

**Title:** [JP11276899A2: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST](#)

**Country:** [JP Japan](#)

**Kind:** A2 Document Laid open to Public inspection !

**Inventor:** [ARAKAWA KENJI;](#)

**Assignee:** [JISEDAI HAIGAS SHOKUBAI KENKYUSHO:KK](#)  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)



**Published / Filed:** [1999-10-12 / 1998-03-30](#)

**Application Number:** [JP1998000083924](#)

**IPC Code:** [B01J 29//26; B01D 53//94; B01J 29//076; B01J 29//48;](#)

**Priority Number:** [1998-03-30 JP1998199883924](#)

**Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To purify NOx discharged from an internal combustion engine efficiently especially in an oxygen-excess atmosphere by using zeolite containing manganese and other elements as an exhaust gas purification catalyst.

SOLUTION: A catalyst comprises zeolite containing manganese, group IIa elements of the periodic table (Mg, Ca, Sr, Ba), group IIIa elements (Sc, Y, La) or group VIII elements (Co, Ni) of the fourth period of the periodic table, a group Ib element (Cu), and a group IIB element (Zn) and removes NOx discharged from an internal combustion engine. The catalyst is obtained by a process in which Na-type ZSM5 slurry 23.8 in silica/alumina ratio is added with magnesium nitrate, agitated under heating, filtered, washed, dried, and baked. The catalyst is molded and crushed to obtain pellets, and its activity is assessed. In this way, when NOx discharged from an internal combustion engine is removed especially in an oxygen-excess atmosphere, heat resistance is high, namely an NOx reduction rate is low even when exposed to high temperatures for a long time.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**Family:** None

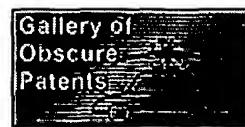
**Other Abstract Info:** CHEMABS 131(18)247570M CHEMABS 131(18)247570M DERABS C1999-627492 DERABS C1999-627492



Inquire  
Regarding  
Licensing



[this for the Gallery...](#)



[Nominate](#)

© 1997-2003 Thomson Delphion      [Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-276899

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 29/26	Z A B	B 0 1 J 29/26 , Z A B A
B 0 1 D 53/94		29/076 Z A B A
B 0 1 J 29/076	Z A B	29/48 Z A B A
29/48	Z A B	B 0 1 D 53/36 1 0 2 H

審査請求 有 請求項の数2 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-83924

(71)出願人 595043284

株式会社次世代排ガス触媒研究所

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(22)出願日 平成10年(1998)3月30日

(72)発明者 荒川 健二

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

株式会社次世代排ガス触媒研究所内

(74)代理人 弁理士 丹羽 宏之 (外1名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化触媒

(57)【要約】

【課題】 自動車、発電機などの内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を、特に酸素過剰雰囲気下に於いて有効に浄化する触媒の提供。

【解決手段】 マンガンと周期率表IIa族(Mg, C<sub>a</sub>, S<sub>r</sub>, Ba)、IIIa族(Sc, Y, La)または周期率表第4周期のVIII族(Co, Ni)、Ib族(C<sub>u</sub>)、IIB族(Zn)を含有するゼオライトより成り、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を除去することを特徴とする排気ガス浄化触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガンと周期率表IIa族(Mg, Ca, Sr, Ba)、IIIa族(Sc, Y, La)または周期率表第4周期のVII族(Co, Ni)、Ib族(Cu)、IIb族(Zn)を含有するゼオライトより成り、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を除去することを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 マンガンと銀を含有するゼオライトより成り、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を除去することを特徴とする排気ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、自動車、発電機などの内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を、特に酸素過剰雰囲気下に於いて有効に浄化する触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、資源の有効利用と地球温暖化抑制の観点から、希薄燃焼による低燃費の内燃機関が望まれている。この内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>は、酸素過剰雰囲気となるため、従来使われている三元触媒では十分浄化できず、高性能な触媒の開発が望まれていた。

【0003】特開昭60-125250号公報では、銅を含有したゼオライトの触媒で酸素過剰雰囲気下でもNO<sub>x</sub>が浄化出来ると示され、これ以降多くの触媒が報告されているが、例えば、特開平4-363146号公報ではMn(マンガン)/ZSM5(ゼオライト)を触媒として用いることが示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍ら、このような触媒では高温の排ガスに長時間曝されると、そのNO<sub>x</sub>浄化性能が低下するという、いわゆる耐熱性に問題があった。

【0005】この発明は、叙上の点に着目して成されたもので、高温下でもNO<sub>x</sub>浄化性能がきわめて高く、しかも耐久性の優れた排気ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、まずいくつかの代表的な金属を含有したゼオライト触媒についてその耐熱性を調べ、さらにその劣化メカニズムを解析し、その結果、第2金属の添加によって主な活性点であるイオン交換された金属の安定化が達成でき、耐熱性が改善できることを導きだした。

【0007】この発明は、下記構成を備えることにより、上記課題を解決できるものである。

【0008】(1) マンガンと周期率表IIa族(Mg, Ca, Sr, Ba)、IIIa族(Sc, Y, La)または周期率表第4周期のVII族(Co, Ni)、Ib族(Cu)、IIb族(Zn)を含有するゼオライトより成り、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を除去することを特

徴とする排気ガス浄化触媒。

【0009】(2) マンガンと銀を含有するゼオライトより成り、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を除去することを特徴とする排気ガス浄化触媒。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施の形態を、実施例1ないし7に基づいて説明する。

【0011】なお、実施例、および比較例に示すゼオライトは不定比性の高い物質であり( $M^I, M^{II}_{1/2}$ )<sub>n</sub>A<sub>1-n</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>2(n+1)</sub>×H<sub>2</sub>Oで表されるアルミノシリケートで、その特徴は交換陽イオン種(M<sup>I</sup>, M<sup>II</sup>はそれぞれI価II価の陽イオン)、SiとA<sub>1</sub>の比であるシリカアルミナ比(n/(m/2))及びA型、Y型、ZSM5型、モルデナイト型等で示す結晶構造で決定される。

【0012】(実施例1)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと硝酸マグネシウムを加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒1(Mn, Mg/ZSM5)を得た。この触媒1を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング(aging)処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0013】(実施例2)シリカアルミナ比が18.4のNa型モルデナイトのスラリーに硝酸マンガンと硝酸バリウムを加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃にて2時間焼成して触媒2(Mn, Ba/モルデナイト)を得た。この触媒2を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0014】(実施例3)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと硝酸ランタンを加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒3(Mn, La/ZSM5)を得た。この触媒3を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0015】(実施例4)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと硝酸コバルトを加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒4(Mn, Co/ZSM5)を得た。この触媒4を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示し

た。

【0016】(実施例5)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと酢酸銅を加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒5(Mn, Cu/ZSM5)を得た。この触媒5を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0017】(実施例6)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと硝酸亜鉛を加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒6(Mn, Zn/ZSM5)を得た。この触媒6を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0018】(実施例7)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンと硝酸銀を加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒7(Mn, Ag/ZSM5)を得た。この触媒7を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0019】以上の実施例に対比するものとして以下に比較例を示す。

【0020】(比較例1)シリカアルミナ比が23.8のNa型ZSM5のスラリーに硝酸マンガンを加え、50℃に加熱しながら24時間攪拌し、ろ過洗浄し、120℃で10時間乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒8を得た。この触媒8を成形、粉碎して0.5~1.0mmのペレットを得た。この触媒のエージング処理品と未処理品の活性を評価試験により測定した。その結果を表1に示した。

【0021】なお、前記実施例および比較例に示したエージング処理および評価試験につき、以下にその概要を示す。

#### 【0022】・エージング(a g i n g)処理

O<sub>2</sub> 6%, CO<sub>2</sub> 10%, H<sub>2</sub>O 10%, 残りN<sub>2</sub>の組成のガスを流通しながら、600℃に加熱し100時間保持した。

#### 【0023】・評価試験

NO 1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1000 ppm, O<sub>2</sub> 6%, CO<sub>2</sub> 10%, H<sub>2</sub>O 10%, 残りN<sub>2</sub>の組成からなる反応ガスを用いた。反応ガスは、電気炉を用いて加熱温度制御され、各温度でNO<sub>x</sub>濃度を触媒通過前[C<sub>b</sub>]と通過後[C<sub>a</sub>]でそれぞれ測定し、次式より各温度でのNO<sub>x</sub>浄化率を求めた。

$$\text{【0024】NO}_x\text{浄化率} = \{(C_b - C_a)/C_b\} \times 100 (\%)$$

その中から最大浄化率を求めた。

#### 【0025】

#### 【表1】

実施例と比較例の触媒の最大NO<sub>x</sub>浄化率(単位、%)

触媒	触媒	未処理	Iカグ処理
触媒1	Mn, Mg/ZSM5	54	45
触媒2	Mn, Ba/MOLDE	53	46
触媒3	Mn, La/ZSM5	54	48
触媒4	Mn, Co/ZSM5	58	52
触媒5	Mn, Cu/ZSM5	56	50
触媒6	Mn, Zn/ZSM5	53	43
触媒7	Mn, Ag/ZSM5	75	68
触媒8	Mn/ZSM5	55	25

【0026】表1に示したように、本発明の各実施例で得られる触媒のうち、触媒1, 2, 3, 4, 5, 6は、エージング処理後も高いNO<sub>x</sub>浄化率を示した。一方で、比較例の触媒8では、未処理では高い浄化率を示したが、エージング処理後は浄化率が大幅に低下した。さらに本発明の触媒7のマンガンと銀を含有するゼオライト触媒は、未処理のNO<sub>x</sub>浄化率が大幅に向上升し、かつエージング処理後も低下が少なく、高いNO<sub>x</sub>浄化率を

示していることが分る。

【0027】以上数多の実施例を記述したが、何等実施例の記述に限定されるものではない。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を、特に酸素過剰雰囲気下でNO<sub>x</sub>を除去する際、耐熱性の高いすなわち高温で長時間曝されてもNO<sub>x</sub>浄化率の低下が少ない触媒が得られる。さらに、触媒

の耐熱性が改善されることは、最高排気温度を下げる装置の簡素化により信頼性向上と低コスト化をもたらすと

共に、また、排気温度を下げるために燃料を多めに噴射する場合には、低燃費化も図れるなどの効果を有する。